

HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION, ADHESIVE FILM USING SAME AND POLYIMIDE FILM HAVING ADHESIVE

Publication number: JP2001139809

Publication date: 2001-05-22

Inventor: TANAKA MASARU; ITO TOSHIHIKO; TAKEUCHI KAZUMASA; SAITO TETSUYA

Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: C08L79/08; C08G59/44; C08G73/14; C08K5/1525; C08K5/521; C08L9/00; C08L83/04; C08L85/02; C09J7/02; C09J109/02; C09J163/00; C09J179/08; C09J183/00; C08L79/00; C08G59/00; C08G73/00; C08K5/00; C08L9/00; C08L83/00; C08L85/00; C09J7/02; C09J109/00; C09J163/00; C09J179/00; C09J183/00; (IPC1-7): C08L79/08; C08G59/44; C08G73/14; C08K5/1525; C08L9/00; C08L83/04; C08L85/02; C09J163/00; C09J179/08; C09J183/00

- european:

Application number: JP19990326237 19991117

Priority number(s): JP19990326237 19991117

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001139809

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive for various printed-wiring boards and semiconductor packages which has excellent flame retardance brought about from the flame-retardant effect due to the siloxane unit of a siloxane-modified polyamideimide and non-halogeneous and excellent flame retardance brought about from the flame-retardant effect of an organic phosphorus compound and, in addition, excellent adhesion and heat resistance by the action of stress relaxation due to the microphase separation structure of the siloxane-modified polyamideimide resin, a heat-resistant resin composition useful for adhesive films, an adhesive film, and a polyimide film having an adhesive layer. **SOLUTION:** The heat-resistant resin composition comprises (A) a siloxane-modified polyamideimide resin having a microphase separation structure and (B) a heat-curable component. The adhesive film is composed of the heat-resistant resin composition. The polyimide film having an adhesive layer is obtained by laminating the adhesive film as the adhesive layer on a polyimide film.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

6/8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139809

(P2001-139809A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	C 4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/44		C 0 8 G 59/44	4 J 0 0 4
	73/14	73/14	4 J 0 3 6
C 0 8 K 5/1525		C 0 8 K 5/1525	4 J 0 4 0
	5/521	5/521	4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-326237	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年11月17日 (1999.11.17)	(72) 発明者	田中 勝 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立 化成工業株式会社鹿島事業所内
		(72) 発明者	伊藤 敏彦 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立 化成工業株式会社鹿島事業所内
		(74) 代理人	100071559 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性樹脂組成物、これを用いた接着剤フィルム及び接着剤付ポリイミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のシロキサンユニットに起因する難燃効果ならびに有機リン系化合物の難燃効果から生ずる非ハロゲンで優れた難燃性を有し、さらにシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のミクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性及び耐熱性を有する各種プリント配線板又は半導体パッケージ用接着剤、接着フィルムに有用な耐熱性樹脂組成物、接着フィルム並びに接着層付ポリイミドフィルムを提供する。

【解決手段】 (A) ミクロ相分離構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂及び (B) 熱硬化性成分を含有してなる耐熱性樹脂組成物、この耐熱性樹脂組成物からなる接着剤フィルム並びにポリイミドフィルム上に接着層として、前記接着フィルムが積層された接着層付ポリイミドフィルム。

FP05-0041-
00W0-XX
05.5.31
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ミクロ相分離構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂及び(B) 熱硬化性成分を含有してなる耐熱性樹脂組成物。

【請求項2】 さらに(C) ゴム系エラストマーを含有する請求項1記載の耐熱性樹脂組成物。

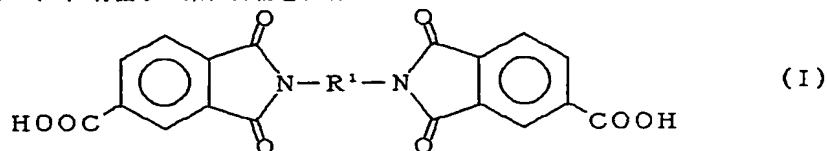
【請求項3】 さらに(D) 有機リン系化合物を含有す

る請求項1又は2記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 成分のミクロ相分離構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が、芳香族環を3個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られる一般式

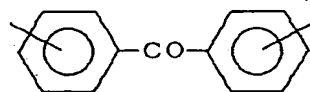
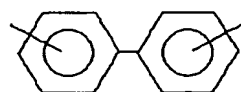
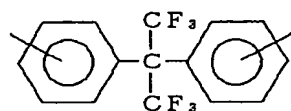
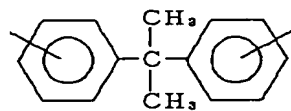
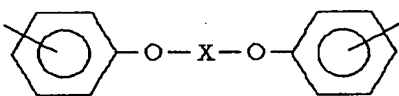
(I)

【化1】



【式中、R¹は、

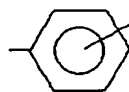
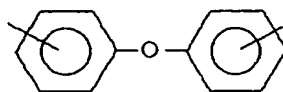
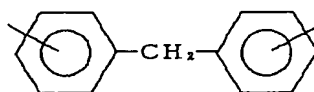
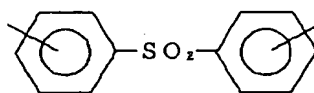
【化2】



又は

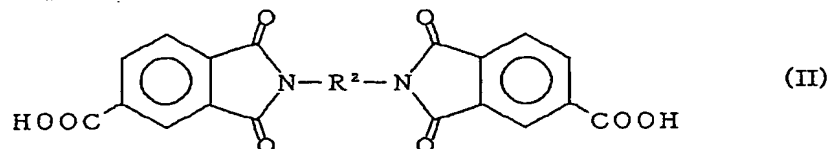
(ただし、Xは、

【化3】



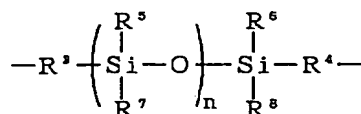
を示す)を示す] 及び一般式 (II)

【化4】



【式中、R²は、

【化5】



(ただし、R³及びR⁴は、各々独立に2価の有機基を示し、R⁵~R⁸は、各々独立に炭素数1~20のアルキル

基又は炭素数6~18のアリール基を示し、nは1~50の整数である)を示す]

で表されるジイミドカルボン酸を含む混合物と一般式

(III)

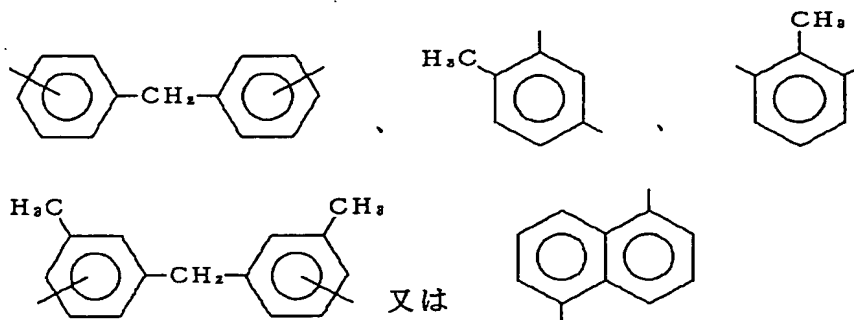
【化6】



(III)

【式中、R⁹は、

【化7】



を示す]

で表される芳香族ジイソシアネートを反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂である請求項1、2又は3記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項5】 シロキサンジアミンのアミン当量が800～10,000g/molである請求項4記載の耐熱性樹脂組成物。

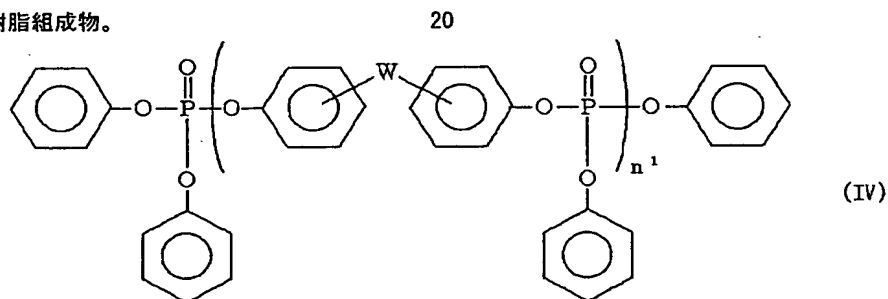
【請求項6】 (B) 熱硬化性成分が、エポキシ化合物又はオキセタン化合物である請求項1、2、3、4又は5記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項7】 エポキシ化合物が、リン含有エポキシ化合物である請求項6記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項8】 (C) ゴム系エラストマーが、アクリロニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム又はシリコンゴムである請求項2、3、4、5、6又は7記載の耐熱性樹脂組成物。

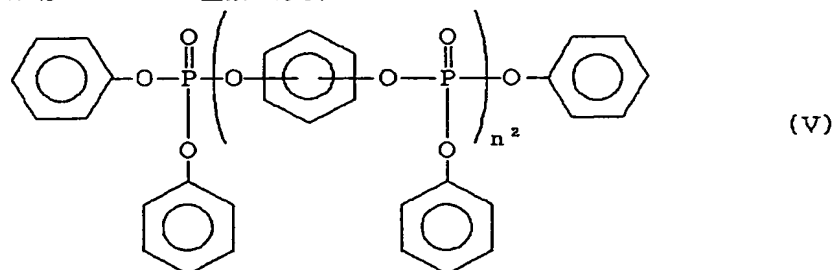
【請求項9】 (D) 有機リン系化合物が、一般式 (I V)

【化8】



(式中、Wはなし(単結合)、炭素数1～5のアルキレン基、-S-、-SO₂-、-O-、又は-N=N-である結合基を示し、n¹は10～50の整数である)

で表されるリン酸エステル系化合物又は一般式 (V) 【化9】



(式中、n²は10～50の整数である) で表されるリン酸エステル系化合物である請求項3、4、5、6、7又は8記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の耐熱性樹脂組成物からなる接着剤フィルム。

【請求項11】 ポリイミドフィルム上に接着層として、請求項10記載の接着フィルムが積層された接着層付ポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性樹脂組成物、これを用いた接着剤フィルム及び接着剤付ポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 これまで各種プリント配線板又は半導体パッケージ用材料の難燃剤として、最も一般的に用いられているのは難燃効果の優れた臭素系化合物等のハロゲン系化合物又はアンチモン系化合物である。これらはいわゆる「フリーラジカルトラップ効果」やオキシハロゲン化アンチモンの脱水炭化作用を利用している。

50 【0003】 上記ハロゲン系化合物は、最近の研究によ

って燃焼時に人体に有毒なダイオキシン等を含むガスを発生する傾向があるため、その使用がヨーロッパ諸国を中心に制限されつつある。このような有毒ガスを発生させない難燃剤としてはリン系化合物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機充填剤が知られている。

【0004】しかし、これら化合物は十分な難燃性を得るために目的の樹脂に対して大量に添加する必要があり、本来の樹脂の有する特性を大幅に低下させることがある。具体的には、リン系化合物の中でも良く知られているリン酸エステル類は可塑剤として機能するため、耐熱性等を低下させる傾向があるので使用量を制限する必要がある。また、水酸化アルミニウムは一般的に製造時に混入する可溶性ナトリウムのため、例えばFPC用接着剤の分野では、長期高温高湿処理をすると被着体であるポリイミドフィルム表面上で加水分解反応が発生してポリイミドフィルム表面が脆弱化し、剥離強度が低下しやすい事が知られている。更に、水酸化マグネシウムは、耐酸性を低下させやすい事が一般的に知られている。

【0005】また、近年、各種電子機器の小型化、軽量化が急速に進むのに伴って電子部品の搭載密度も高くなり、それに用いられる各種電子部品、材料に要求される特性も多様化してきている。このような中で特にプリント配線板は、配線占有面積の小型、高密度になり多層配線板化（ビルドアップ配線板）、フレキシブル配線板化（FPC）等の要求が益々高まってきている。これらの配線板は、製造工程において種々の接着剤あるいは接着フィルムを用いているが、環境にやさしい非ハロゲン系で十分な難燃性を有しており、且つ接着性及び耐熱性に優れた接着剤あるいは接着フィルムはなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の発明は、シロキサン変性ポリイミド樹脂のシロキサンユニットに起因す

る難燃効果ならびに有機リン系化合物の難燃効果から生ずる非ハロゲンで優れた難燃性を有し、さらにシロキサン変性ポリイミド樹脂のマイクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性及び耐熱性を有する各種プリント配線板又は半導体パッケージ用接着剤、接着フィルムに有用な耐熱性樹脂組成物を提供するものである。

10 【0007】請求項10記載の発明は、シロキサン変性ポリイミド樹脂のシロキサンユニットに起因する難燃効果ならびに有機リン系化合物の難燃効果から生ずる非ハロゲンで優れた難燃性を有し、さらにシロキサン変性ポリイミド樹脂のマイクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性及び耐熱性を有する接着フィルムを提供するものである。

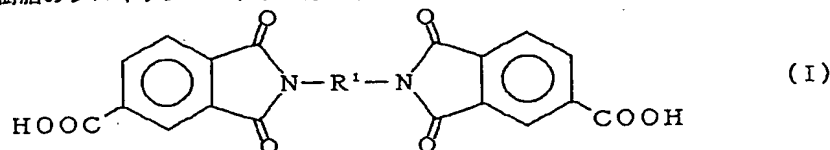
20 【0008】請求項11記載の発明は、シロキサン変性ポリイミド樹脂のシロキサンユニットに起因する難燃効果ならびに有機リン系化合物の難燃効果から生ずる非ハロゲンで優れた難燃性を有し、さらにシロキサン変性ポリイミド樹脂のマイクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性及び耐熱性を有する接着層付ポリイミドフィルムを提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、（A）マイクロ相分離構造を有するシロキサン変性ポリイミド樹脂及び（B）熱硬化性成分を含有してなる耐熱性樹脂組成物に関する。また、本発明は、さらに（C）ゴム系エラストマーを含有する前記耐熱性樹脂組成物に関する。また、本発明は、さらに（D）有機リン系化合物を含有する前記耐熱性樹脂組成物に関する。

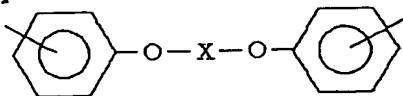
30 【0010】また、本発明は、（A）成分のマイクロ相分離構造を有するシロキサン変性ポリイミド樹脂が、芳香族環を3個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られる一般式（I）

【化10】



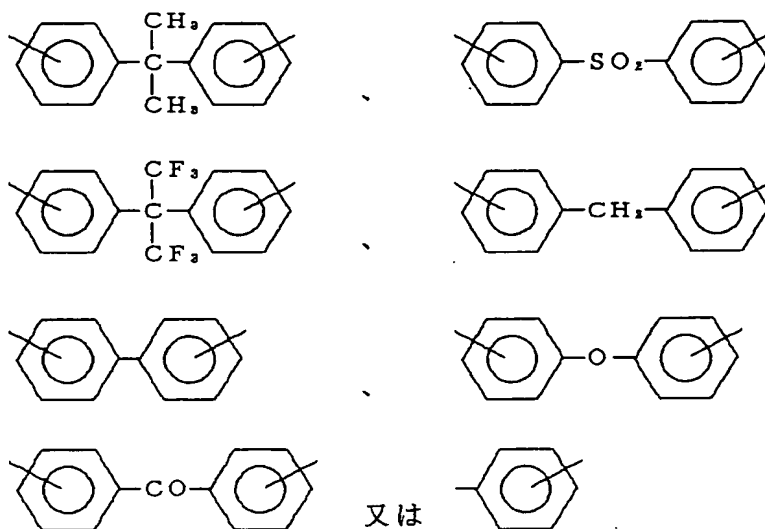
【式中、R¹は、

【化11】



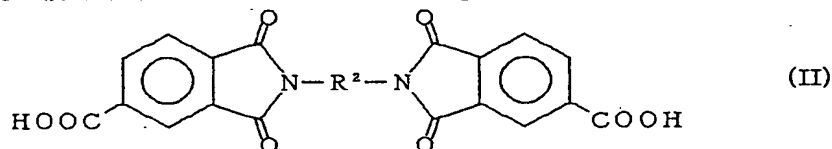
（ただし、Xは、

【化12】

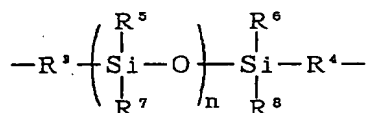


を示す) を示す] 及び一般式 (II)

【化13】



【式中、R²は、
【化14】



(ただし、R³及びR⁴は、各々独立に2価の有機基を示し、R⁵~R⁸は、各々独立に炭素数1~20のアルキル

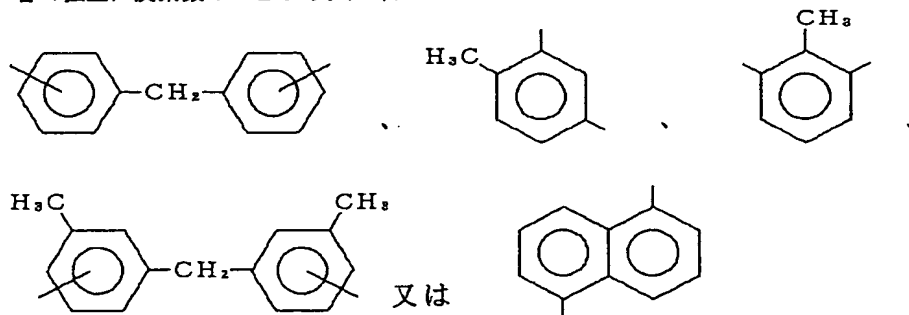
基又は炭素数6~18のアリール基を示し、nは1~50の整数である) を示す] で表されるジイミドカルボン酸を含む混合物と一般式 (III)

【化15】



(III)

【式中、R⁹は、
【化16】



を示す]

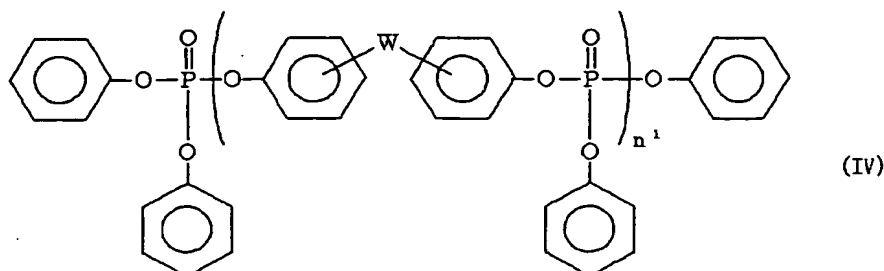
で表される芳香族ジイソシアネートを反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂である前記耐熱性樹脂組成物に関する。

【0011】また、本発明は、シロキサンジアミンのアミン当量が800~10,000g/molである前記耐熱性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(B) 熱硬化性成分が、エポキシ化合物又はオキサタン化合物である前記耐熱性樹脂組成物に関する。また、本発明は、エポ

キシ化合物が、リン含有エポキシ化合物である前記耐熱性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(C) ゴム系エラストマーが、アクリロニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム又はシリコーンゴムである前記耐熱性樹脂組成物に関する。

【0012】また、本発明は、(D) 有機リン系化合物が、一般式 (IV)

【化17】

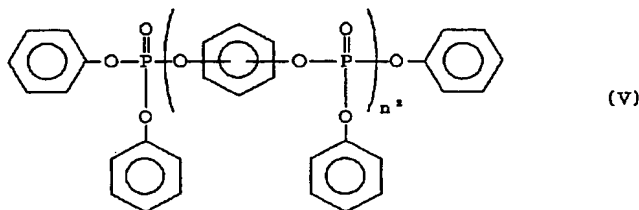


(IV)

(式中、Wはなし(単結合)、炭素数1~5のアルキレン基、-S-、-SO₂-、-O-、又は-N=N-で

で表されるリン酸エステル系化合物又は一般式(V)

【化18】



(V)

(式中、n²は10~50の整数である)

で表されるリン酸エステル系化合物である前記耐熱性樹脂組成物に関する。

【0013】また、本発明は、前記耐熱性樹脂組成物からなる接着剤フィルムに関する。また、本発明は、ポリイミドフィルム上に接着層として、前記接着フィルムが積層された接着層付ポリイミドフィルムに関する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明における(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、

(メタ)アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。

【0015】本発明の耐熱性樹脂組成物は、(A)マイクロ相分離構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂及び(B)熱硬化性成分を含有してなる。

【0016】上記シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂はマイクロ相分離構造(海島構造)を有していれば特に制限はなく、硬化後にマイクロ相分離構造になることが好ましい。マイクロ相分離構造を有することにより応力緩和作用による優れた接着性及び耐熱性を得ることができる。

【0017】上記(A)シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、芳香族環を3個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸とを反応させて得られる前記一般式(I)及び前記一般式(II)で表されるジイミドジカルボン酸を含む混合物と前記一般式(III)で表される芳香族ジイソシアネートとを反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であることが好ましい。

【0018】上記一般式(II)中、炭素数1~20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-

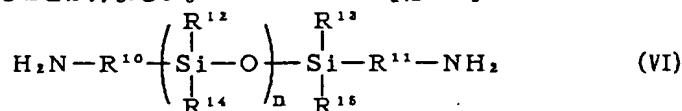
プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、これらの構造異性体等が挙げられる。上記一般式(II)中、炭素数6~18のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられ、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アリル基、炭素数1~20のアルキル基等で置換されていてもよい。

【0019】前記芳香族環を3個以上有するジアミンとしては、例えば、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(以下、BAPPと略す)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等が挙げられ、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の特性のバランスとコストの見地からは、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)が好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせで使用される。

【0020】本発明で用いるシロキサンジアミンとしては、公知のものが使用できるが、例えば、下記一般式

(VI) で表されるものであることが好ましい。

【化19】



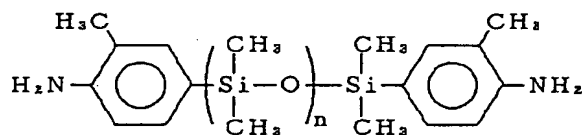
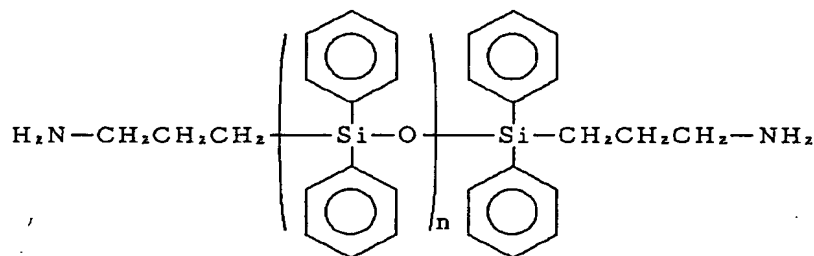
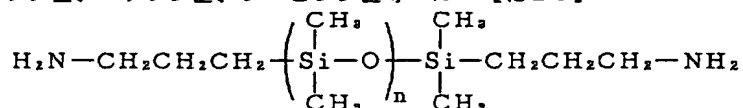
(式中、 R^{10} 及び R^{11} は、各々独立に2価の有機基を示し、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ は、各々独立に一般式 (II) における R^5 と同意義であり、 n は1~50の整数である)

【0021】上記一般式 (VI) 中、2価の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等

のアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等のアリーレン基などが挙げられる。

【0022】このようなシロキサンジアミンとしては下記式に示すもの等が挙げられる。

【化20】



(式中、 n は1~50の整数である)

【0023】商業的に入手可能なものとしてはシロキサン系両末端アミンであるアミノ変性シリコーンオイルX-22-161AS (アミン当量450、信越化学工業(株)製商品名)、X-22-161A (アミン当量840、信越化学工業(株)製商品名)、X-22-161B (アミン当量1500、信越化学工業(株)製商品名)、BY16-853 (アミン当量650、東レダウコーニングシリコーン(株)製商品名)、BY16-853B (アミン当量2200、東レダウコーニングシリコーン(株)製商品名)等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0024】ここで、(A)シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂に接着性を向上させるマイクロ相分離構造を形成させるには、シロキサンジアミンのアミン当量を、800~10,000g/molとすることが好ましく、800~5,000g/molとすることがより好ましく、800~3,000g/molとすることが特に好ましい。これらの例としては、例えば、アミノ変性シリコーンオイルX-22-161A (アミン当量840、信越化学工業(株)製商品名)、X-22-161B (アミン当量1500、信越化学工業(株)製商品名)、BY16-853B (アミン当量2200、東レダウコーニングシリコーン(株)製商品名)等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

ン(株)製商品名)等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。なお、本発明においてアミン当量とは、アミノ基1molを含む樹脂のグラム数のことである。

【0025】前記一般式 (III) で示される芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (以下、MDIと略す)、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、2,4-トリレンジアミン等が挙げられ、可とう性付与及び結晶性防止の見地から4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) が好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。また、耐熱性の見地から、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートを上記芳香族ジイソシアネートに対して、5~10モル%程度で併用することができる。

【0026】また、耐熱性の見地から前記ジイミドカルボン酸に加えて、テレフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸などを上記ジイミドカルボン酸に対

して5～10モル%程度で併用することができる。

【0027】本発明で用いる(A)成分のマイクロ相分離構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、例えば、芳香族環を3個以上有するジアミン(1)及びシロキサンジアミンの混合物(2) $((1)/(2)=10.0/90.0 \sim 90.0/10.0$ モル比)と無水トリメリット酸(以下、TMAと略す)を $((1)+(2))$ の合計モル数とTMAのモル比が $1/2.05 \sim 1/2.20$ で非プロトン性極性溶媒の存在下に、50～90℃程度で0.2～1.5時間程度反応させ、さら

に水と共沸可能な芳香族炭化水素を非プロトン性極性溶媒の0.1～0.5重量比で投入し、120～180℃程度で反応を行い、前記一般式(I)で表される芳香族ジイミドジカルボン酸と前記一般式(II)で表されるシロキサンジイミドジカルボン酸を含む混合物を製造し、これと前記一般式(III)で表される芳香族ジイソシアネート(3)とを150～250℃程度で0.5～3時間程度反応 $((1)+(2))/(3)=1/1.50 \sim 1/1.05$ モル比)を行う事で製造できる。

【0028】また、芳香族ジイミドジカルボン酸を製造した後、その溶液を150～250℃程度にすることでその溶液から芳香族炭化水素を除去し、これと芳香族ジイソシアネートとの反応を行うことによって製造することもできる。また、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は非プロトン性極性溶媒を含むワニスであることが好ましい。

【0029】前記芳香環を3個以上有するジアミン(1)及びシロキサンジアミン(2)の混合物の混合比としては、 $(1)/(2)=10/90.0 \sim 95.0/5.0$ モル比であることが好ましく、40.0/60.0～90.0/10.0モル比であることがより好ましい。このモル比が10.0/90.0未満で得られる樹脂は、マイクロ相分離構造の消失と分子量の低下の傾向があり、95.0/5.0を超えると得られる樹脂のマイクロ相分離構造の消失と樹脂骨格が剛直になる傾向がある。

【0030】さらに上記混合物と無水トリメリット酸(TMA)とを反応させ、前記一般式(I)及び前記一般式(II)で表されるジイミドジカルボン酸を含む混合物を得るためのモル比は $((1)+(2))/TMA=1/2.20 \sim 1/2.05$ であることが好ましく、 $1/2.15 \sim 1/2.10$ であることがより好ましい。このモル比が $1/2.20$ 未満ではTMAが残存し、最終的に得られる樹脂の分子量が低下する傾向があり、 $1/2.05$ を超えるとジアミンが残存し、最終的に得られる樹脂の分子量が低下する傾向がある。

【0031】次いで前記一般式(I)及び前記一般式(II)で表されるジイミドジカルボン酸の混合物と前記一般式(III)で表される芳香族ジイソシアネート(3)とを反応させ、シロキサン変性ポリアミドイミド

樹脂を得るためのモル比は、 $((1)+(2))/(3)=1/1.50 \sim 1/1.05$ であることが好ましく、 $1/1.4 \sim 1/1.1$ であることがより好ましい。このモル比が $1/1.50$ 未満では得られる樹脂の分子量が低下する傾向があり、 $1/1.05$ を超えると得られる樹脂の分子量が低下する傾向がある。

【0032】前記非プロトン性極性溶媒としては、芳香族環を3個以上有するジアミン、シロキサンジアミン及びTMAと反応しない有機溶媒であることが好ましく、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が挙げられる。イミド化反応には、高温を要するため沸点の高いN-メチル-2-ピロリドンがより好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0033】これらの非プロトン性極性溶媒中に含まれる水分量は0.1～0.2重量%とすることが好ましい。この水分量が0.2重量%を超えるとTMAが水和して生成するトリメリット酸により、十分に反応が進行せず、ポリマの分子量が低下する傾向がある。また、本発明で使用する非プロトン性極性溶媒の使用量は、芳香族環を3個以上有するジアミン、シロキサンジアミン、無水トリメリット酸及び非プロトン性極性溶媒の総量に対して、10～70重量%の範囲になることが好ましく、30～70重量%の範囲になることがより好ましい。この使用量が10%未満ではTMAの溶解性が低下し、十分な反応が行えなくなる傾向があり、70重量%を超えると工業的製造法として不利である傾向がある。

【0034】前記芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。

【0035】(A)シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量は、30,000～300,000であることが好ましく、40,000～200,000であることがより好ましく、50,000～150,000であることが特に好ましい。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定され、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線により換算されたものである。

【0036】本発明における(B)熱硬化性成分としては、(A)マイクロ相分離構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂中のアミドと熱等によって反応すれば制限はなく、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物等が挙げられ、分子内にリンを含有することが好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0037】上記エポキシ化合物としては、例えば、リン含有エポキシ樹脂ZX-1548-1(東都化成(株)製商品名)、ZX-1548-2(東都化成(株)製商品名)、ZX-1548-3(東都化成(株)製商品名)、

ZX-1548-4 (東都化成(株)製商品名)等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0038】上記(B)熱硬化性成分の配合量は、

(A)成分のマイクロ相分離構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂100重量部に対して、10~40重量部であることが好ましく、15~25重量部であることがより好ましい。この配合量が10重量部未満では難燃性が不十分となり、かつ硬化剤としての機能が低下する傾向があり、40重量部を超えると硬化後の樹脂の架橋構造が密となり、脆弱化する傾向がある。

【0039】本発明に必要に応じて使用される(C)ゴム系エラストマーとしては、例えば、アクリロニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、アクリル-ブタジエンゴム、シリコンゴム等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0040】上記アクリロニトリルゴムとしては、例えば、アクリロニトリルとグリシジル(メタ)アクリレート等の他の(メタ)アクリル系モノマとの共重合体、これらのエポキシ変性物、東都化成社製のエポトートYR528(東都化成社製商品名)、YR570(東都化成社製商品名)などが挙げられる。

【0041】上記ポリブタジエンゴムとしては、例えば、ブタジエンゴム、ブタジエン-イソブレンゴム、ブタジエン-スチレンゴム、これらのエポキシ変性物、エポキシ化ポリブタジエン(ダイセル化学(株)製商品名)、エポリドPB3600(ダイセル化学(株)製商品名)、PB4700(ダイセル化学(株)製商品名)、エポキシ化ブタジエン-スチレン(ダイセル化学(株)製商品名)等が挙げられる。接着性及び耐熱性の見地から、エポキシ変性物であることが好ましく、エポリドPB3600であることがより好ましい。

【0042】上記アクリル-ブタジエンゴムとしては、例えば、NBRゴム、アクリル-イソブレン、アクリル-ブタジエン-イソブレン、アクリル-ブタジエン-スチレン、これらのカルボン酸変性物、これらのエポキシ変性物、ハイカー(B.F.グッドリッチ社製商品名)、XER-81(日本合成ゴム(株)製商品名)、XER-91(日本合成ゴム(株)製商品名)、PNR-1H(日本合成ゴム(株)製商品名)、XER-81(日本合成ゴム(株)製商品名)、エポトートYR450(東都化成(株)製商品名)、YR207(東都化成(株)製商品名)等のエポキシ変性物などが挙げられる。

【0043】上記シリコンゴムとしては、例えば、ポリジメチルシロキサン系、ポリメチルフェニルシロキサン系、ポリジフェニルシロキサン系、一部をビニル基、アルコキシ基等で変性したもの、エポキシ変性物、SY430(ワッカー社製商品名)、SH6040(東レダウコーニングシリコン社製商品名)等が挙げられ、オルガノポリシロキサンを主成分としたものであることが

好ましい。

【0044】前記(C)ゴム系エラストマーの配合量は、接着性、屈曲性、耐熱性の点から、(A)成分のマイクロ相分離構造を有するシリコン変性ポリアミドイミド樹脂100重量部に対して、4~20重量部であることが好ましく、6~12重量部であることがより好ましい。この配合量が4重量部未満では接着性が低下する傾向があり、20重量部を超えると耐熱性、接着性及び樹脂のガラス転移温度が低下する傾向がある。

【0045】本発明に必要に応じて使用される(D)有機リン系化合物としては、例えば、前記一般式(IV)で表されるリン酸エステル系化合物、前記一般式(V)で表されるリン酸エステル系化合物、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、クレジルジ2,6-キシレニルホスフェート、2-メタアクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-メタアクリロイルオキシエチルホスフェート、CR-733S(大八化学工業(株)製商品名)、CR-741(大八化学工業(株)製商品名)、CR-747(大八化学工業(株)製商品名)、PX-200(大八化学工業(株)製商品名)等の芳香族縮合リン酸エステル、SP-703(四国化成工業(株)製商品名)、SP-601(四国化成工業(株)製商品名)、「レオフォス」シリーズの35、50、65、95、110(味の素(株)製商品名)などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0046】前記一般式(IV)及び前記一般式(V)中において、化合物中のベンゼン環は炭素数1~5のアルキル基等の置換基を有していてもよい。上記置換基が2つ以上の場合は、2つ以上の置換基は各々同一でも相違していてもよい。上記炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

【0047】上記(D)有機リン系化合物の配合量は、

(A)成分のマイクロ相分離構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂100重量部に対して2~15重量部であることが好ましく、2~5重量部であることがより好ましい。この配合量が、2重量部未満では難燃性が不十分となる傾向があり、15重量部を超えると接着性及び耐熱性が低下する傾向がある。

【0048】本発明の耐熱性樹脂組成物には(B)熱硬化性成分の硬化促進剤を使用することが好ましい。上記硬化促進剤としては、例えば、(B)成分のリン含有エポキシ樹脂と反応するもの、(A)成分と(B)成分との硬化反応を促進させるものであれば特に制限はなく、例えば、アミン類、イミダゾール類などが使用できる。

これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。上記アミン類としては、例えば、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が挙げられる。上記イミダゾール類としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のアルキル基置換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等が挙げられる。

【0049】上記硬化促進剤の配合量は、アミン類の場合はアミンの活性水素の当量とリン含有エポキシ樹脂のエポキシ当量が、それぞれほぼ等しくなる量が好ましい。イミダゾール類の場合は、リン含有エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1~2.0重量部であることが好ましい。この配合量は、少なければ未硬化のリン含有エポキシ樹脂が残存して、架橋樹脂のガラス転移温度が低くなり、多すぎると未反応の硬化促進剤が残存して、ポットライフ、絶縁性等が低下する傾向がある。

【0050】本発明では、これら組成物を有機溶媒中で混合して、固形分20~40重量%程度の耐熱性樹脂組成物とすることが好ましい。上記有機溶媒としては、溶解性が得られるものであれば特に制限はなく、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0051】また、本発明の耐熱性樹脂組成物には上記各成分の他に必要に応じて、カップリング剤、顔料、レベリング剤、消泡剤、イオントラップ剤等を適宜配合しても良い。

【0052】本発明の耐熱性樹脂組成物を用いて接着層を形成するには、例えば、そのまま塗布して接着層を形成してもよいし、接着フィルムの形態にして耐熱性樹脂組成物の層を積層することによって接着層を形成してもよい。また、接着フィルムを使用する時は積層してから支持基材を除去してもよいし、積層する前に除去してもよい。

【0053】本発明の接着フィルムは、例えば、支持基材上に、所定の有機溶剤に溶解した耐熱性樹脂組成物を塗布後、加熱又は熱風吹き付けにより溶剤を乾燥させて作製することができる。上記支持基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、テフロンフィルム、離型紙、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などが挙げられる。支持基材の厚みは10~150μmが好ましい。なお、支持基材にはマッド処理、コロナ処理、離型処理等を施してもよい。

【0054】上記有機溶剤としては、特に制限はなく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテ

ルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0055】上記支持基材上に積層された耐熱性樹脂組成物の厚みは5~50μmであることが好ましく、10~40μmであることがより好ましい。上記接着フィルムの形態としては、例えば、ある一定の長さで裁断されたシート状、ロール状等が挙げられる。保存性、生産性及び作業性の見地からは、耐熱性樹脂組成物と反対側の面に保護フィルムをさらに積層し、ロール状に巻きとって貯蔵することが好ましい。上記保護フィルムとしては、例えば、支持基材と同じくポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、離型紙などが挙げられる。上記保護フィルムの厚みは10~100μmであることが好ましい。なお、保護フィルムにはマッド処理、エンボス加工、離型処理を施してもよい。

【0056】本発明の接着フィルムは、例えば、ポリイミドフィルム等に積層することで接着層付ポリイミドフィルムとすることができ、さらに金属箔を積層することでフレキシブルプリント配線板用基板等とすることができる。

【0057】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。

【0058】(合成例1~3) 還流冷却器を連結したコック付き25ミリリットルの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに表1に示すように芳香族環を3個以上有するジアミンとして、BAPP(2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン)、シロキサンジアミンとして、反応性シリコーンオイルX-22-161-AS(信越化学工業(株)製商品名、アミン当量450)、X-22-161-A(信越化学工業(株)製商品名、アミン当量840)又はX-22-161-B(信越化学工業(株)製商品名、アミン当量1500)、TMA(無水トリメリット酸)、非プロトン性極性溶媒として、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)をそれぞれ表1に示した配合比で仕込み、80℃で30分間攪拌した。そして、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン100ミリリットルを投入してから温度を上げ160℃で2時間還流させた。

【0059】水分定量受器に水が3.6ミリリットル以上溜まっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器に溜まっている流出水を除去しながら、190℃まで温度を上げてトルエンを除去

した。その後、溶液を室温に戻し、芳香族ジイソシアネートとして、MDI（4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）を表1に示した量を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロキサン変性ポリア

ミドイミド樹脂のNMP溶液A-1～A-3を得た。

【0060】

【表1】

表 1

	配 合 (重量部)		
	A-1	A-2	A-3
BAPP ⁻¹	49.3	55.4	28.7
X-22-161AS ⁻²	—	—	58.3
X-22-161A ⁻³	48.3	—	—
X-22-161B ⁻⁴	—	46.8	—
TMA ⁻⁵	60.5	60.5	56.5
NMP ⁻⁶	474.0	484.8	383.6
MDI ⁻⁷	45.1	45.1	42.0
加 熱 残 分 (重量%)	30	30	32
重 量 平 均 分 子 量	80000	80000	63500

【0061】なお、表1における各材料を以下に示す。 20

*1: 2，2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

*2: 反応性シリコンオイル（信越化学工業(株)製商品名、アミン当量 450）

*3: 反応性シリコンオイル（信越化学工業(株)製商品名、アミン当量 840）

*4: 反応性シリコンオイル（信越化学工業(株)製商品名、アミン当量 1500）

*5: 無水トリメリット酸

*6: N-メチル-2-ピロリドン

*7: 4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0062】実施例1～4及び比較例1～3

合成例1～3で得られたシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂に対して表2に示す材料を配合し、樹脂が均一になるまで1時間攪拌した後、脱泡のため室温で24時間静置して耐熱性樹脂組成物を得た。

【0063】

【表2】

表 2

(重量部)

項 目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
(A) 成分	相分離構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(A-1) (固形分32重量%)	267	267	—	267	—	267	—
	相分離構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(A-2) (固形分32重量%)	—	—	267	—	—	—	—
	シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(A-3) (固形分32重量%)	—	—	—	—	234	—	—
(B) 成分	リン含有エポキシ樹脂: ZX-1548-2 *9	20	25	20	20	25	—	70
(C) 成分	エポキシ化ポリブタジエン: エポリドPB3600 *10	8	8	8	—	8	8	8
(D) 成分	ビスフェニル型リン酸エステル: CR-747 *8	5	—	5	5	10	—	—
その他成分	ジシアングアミド	0.2	0.2	0.2	0.2	1.3	—	—
	2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	フェノールノボラック樹脂: TD2131 *11	—	—	—	—	—	—	30
	トリフェニルホスフィン	—	—	—	—	—	—	1

【0064】なお、表2における各材料を以下に示す。

*8：大八化学工業(株)製商品名

*9：東都化成(株)製商品名

*10：ダイセル化学工業(株)製商品名

*11：大日本インキ化学工業(株)製商品名

【0065】また、得られた耐熱性樹脂組成物を厚さ25 μ mのポリイミドフィルム(東レ・デュポン(株)製商品名：カプトン100H)に乾燥後の膜厚が20 μ mになるように塗布し、130℃で3分間乾燥させたものを作製して、さらに35 μ mの圧延銅箔(日鉱グールドホイル(株)製商品名：BHY-22B-T)の粗化面側を張り合わせ、温度150℃、圧力0.5MPaで熱ロールラミネートを行って仮接着し、乾燥機で180℃×120分間硬化させ、試料Aとした。

【0066】また、得られた耐熱性樹脂組成物を厚さ25 μ mのポリイミドフィルム(東レ・デュポン(株)製商品名：カプトン100H)に乾燥後の膜厚が20 μ mになるように塗布し、130℃で3分間乾燥させたものを作製して、乾燥機で180℃×120分間硬化させ、試料Bとした。

【0067】また、得られた耐熱性樹脂組成物を厚さ50 μ mのテフロンフィルム(日東電工(株)製商品名：ナフロンテープTOMB09001)に乾燥後の膜厚が20 μ mになるように塗布し、130℃で3分間乾燥させたものを作製して、乾燥機で180℃×120分間硬化させ、テフロンフィルム付き硬化フィルムを得、テフロンフィルムを剥がして試料Cとした。

【0068】これら試料を用いて、接着性(試料A)、はんだ耐熱性(試料A)、難燃性(試料B)、ガラス転

移温度(試料C)及び貯蔵弾性率(試料C)を測定し、その結果を表3に示した。これら特性の測定方法、条件を次に示す。

【0069】〔接着性〕試料A(試料構成：ポリイミドフィルム/樹脂組成物/圧延銅箔粗化面)を用いて90°方向及び180°方向の引き剥がし試験を圧延銅箔引きで下記条件で行い、剥離強度(kN/m)を測定した。

測定温度：25℃、剥離速度：50mm/min

〔はんだ耐熱性〕試料A(試料構成：ポリイミドフィルム/樹脂組成物/圧延銅箔粗化面)を用いて300℃のはんだ浴に3分間、試料を浸漬し、ふくれ、はがれ等の外観異常の有無を調べた。

○：ふくれ、はがれ等の外観異常無し

×：ふくれ、はがれ等の外観異常有り

【0070】〔難燃性〕試料B(試料構成：ポリイミドフィルム/樹脂組成物)を用いてUL94難燃性規格に準拠して難燃性グレードを測定した。

〔ガラス転移温度及び貯蔵弾性率〕試料C(試料構成：硬化フィルムのみ)を用いて動的粘弾性測定(レオメトリック(株)製商品名：)を下記条件で行った。ガラス転移温度(T_g)はtan δ ピークの最大値を用いた。

測定モード：引張り

チャック間距離：22.5mm

測定温度：-50～300℃

昇温速度：5℃/分

測定周波数：10Hz

試料サイズ：5mm幅×30mm長

【0071】

【表3】

表 3

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
ガラス転移温度 (℃)		190	190	195	195	150	200	150
貯蔵弾性率 (MPa)		1500	1500	1400	1800	1500	2000	1600
難燃性 (UL94)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	非難燃	V-0
接 着 性	90°剥離強度	1.7	1.8	1.8	1.5	0.7	0.7	0.2
	180°剥離強度	1.3	1.4	1.2	1.2	1.3	1.0	0.5
耐熱劣化性 (150℃×300時間処理 後の接着性、kN/m)	90°剥離強度	1.6	1.8	1.6	1.1	0.1	0.4	0.0
	180°剥離強度	1.2	1.4	1.1	0.9	0.4	0.8	0.3
はんだ耐熱性 300℃		○	○	○	○	○	×	×

【0072】

【発明の効果】請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の耐熱性樹脂組成物は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のシロキサンユニットに起因する難燃

効果ならびに有機リン系化合物の難燃効果から生ずる非ハロゲンで優れた難燃性を有し、さらにシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のミクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性及び耐熱性を有する各種

プリント配線板又は半導体パッケージ用接着剤、接着フィルムに有用である。

【0073】請求項10記載の接着フィルムは、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のシロキサンユニットに起因する難燃効果ならびに有機リン系化合物の難燃効果から生ずる非ハロゲンで優れた難燃性を有し、さらにシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のマイクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性及び耐熱性を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号
C08L 9/00	
83/04	
85/02	
C09J 7/02	
109/02	
163/00	
179/08	
183/00	

(72)発明者 竹内 一雅
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 齊藤 哲也
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

を有する。

【0074】請求項11記載の接着層付ポリイミドフィルムは、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のシロキサンユニットに起因する難燃効果ならびに有機リン系化合物の難燃効果から生ずる非ハロゲンで優れた難燃性を有し、さらにシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のマイクロ相分離構造に起因した応力緩和作用による優れた接着性及び耐熱性を有する。

F I	テームコード* (参考)
C08L 9/00	
83/04	
85/02	
C09J 7/02	Z
109/02	
163/00	
179/08	B
183/00	

F ターム (参考)

4J002 AC03Y AC07Y BC06Y CD11X
CM04W CP03Y CP17W EL056
EW006 EW047 GJ00 GJ01

4J004 AA02 AA05 AA11 AA13 AA17
AB04 CA04 CA05 CA06 CA08
CB03 CC02 DA02 DA03 EA01
FA05 FA08

4J036 AA01 DC10 DC31 DC41 FB05
FB06 FB13 FB16 JA06

4J040 CA042 CA072 EH031 EK032
GA29 HD24 JA09 JB02 LA08
MA02 MA10 MB09 NA20

4J043 PA04 PA05 PA09 PC015
PC016 QB15 QB32 RA04
RA37 SA06 SB03 TA13 TA22
TB01 UA032 UA041 UA132
UA241 UA342 UA432 UB012
UB022 UB122 UB132 UB152
UB322 UB332 UB352 ZA02
ZB01